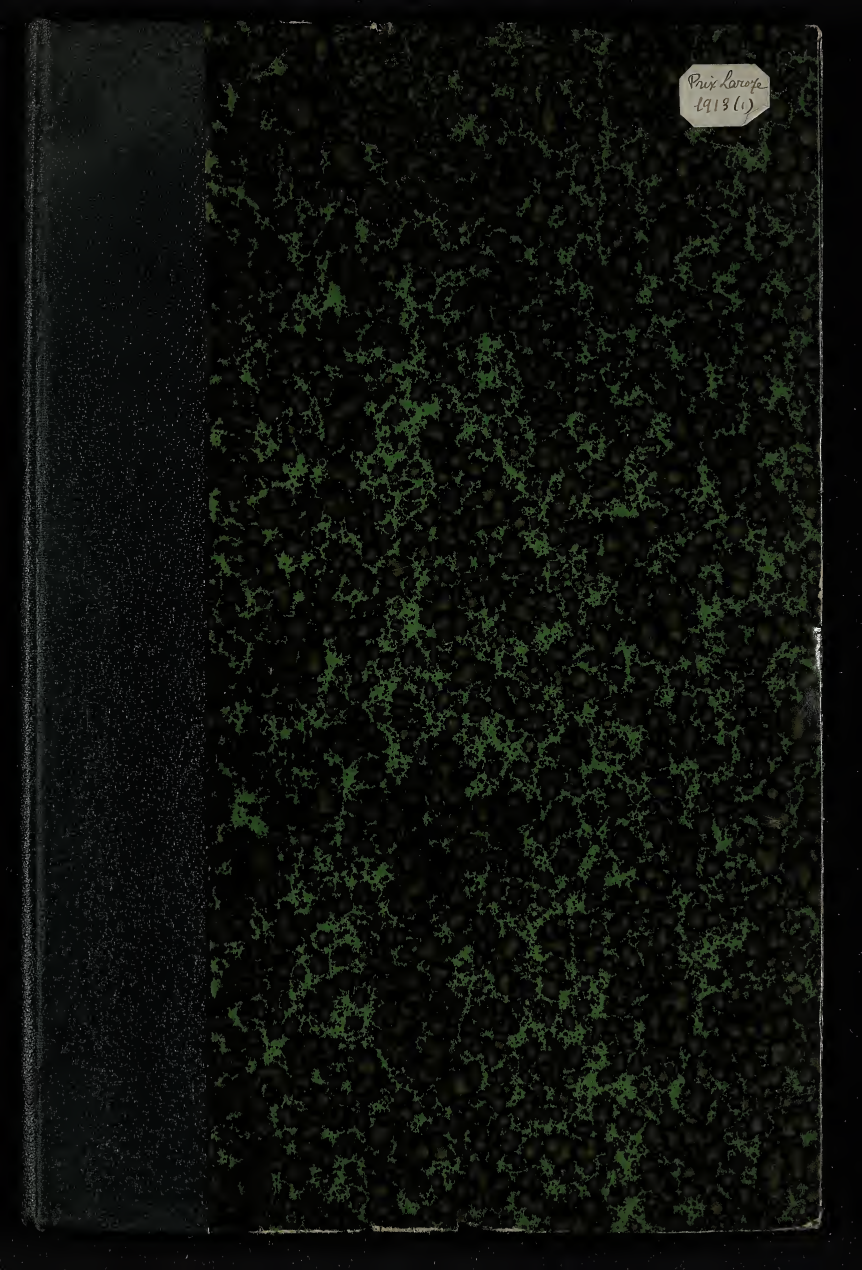

Prix Laroze
1913 (1)

Prix Laroze 1913 (1)

RECHERCHES

SUR

LA PRESENCE DU CUIVRE CHEZ LES VEGETAUX.

(Dans les aliments en particulier).

B. Guérithault

Pharmacien de 1ère Classe - Licencié ès-sciences.
Préparateur aux travaux pratiques de Chimie analytique de l'École de Phie
Chimiste au laboratoire d'étude et d'analyse pour
la répression des Fraudes -
Ancien - Interne en phie des Hôpitaux de Paris.

(Mémoire pour le Prix Laroze)
1913

TABLE DES MATIERES.

INTRODUCTION.

CHAPITRE I.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

INTRODUCTION.

Parmi les corps simples actuellement connus, un petit nombre seulement, une quinzaine environ, entrent d'une façon constante dans la constitution des êtres vivants. Ce sont l'hydrogène, le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le soufre, le chlore, le silicium, le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium. Ces éléments associés de différentes façons forment les innombrables principes immédiats, constituent la trame organisée des êtres vivants, en un mot servent à l'édification des tissus. Avec M. Gabriel Bertrand nous les appellerons éléments plastiques. (1)

Les perfectionnements apportés aux méthodes de la chimie analytique, l'utilisation des méthodes physiques comme l'analyse spectrale ont permis depuis un certain nombre d'années de déceler chez les animaux et les végétaux la présence de corps existant toujours en petite quantité souvent même à doses extraordinairement faibles.

Parmi les métalloïdes, le fluor a été trouvé dans

---

(1) M. Gabriel Bertrand divise les éléments en éléments plastiques et éléments catalytiques. Ces derniers, dont le nom rappelle le mode d'action, ont pour type le manganèse.

quelques plantes, l'orge par exemple, et décelé par différents auteurs dans les tissus animaux. Le brome, l'iode, ont été décelés dans les plantes marines. Bourcet, sur 235 plantes, rencontre l'iode 110 fois. Il a montré également que dans l'organisme l'iode existe non seulement dans la glande thyroïde et le sang, mais encore dans presque tous les organes.

L'arsenic, après les travaux d'Armand Gautier et de G. Bertrand, peut être considéré comme un élément fondamental du protoplasma. Tout récemment, Jadin et Astruc mettaient en évidence l'arsenic chez les végétaux.

Le bore, signalé par Jay en 1895, a été dosé chez les végétaux par Agulhon et trouvé récemment dans tous les organes animaux par G. Bertrand et Agulhon.

Parmi les métaux, Grandeau signale le rubidium et le coesium dans certaines cendres végétales.

Demarcay, par l'analyse spectrale, caractérise le vanadium, le molybdène, le chrome; Kirchoff, par les mêmes méthodes, décèle également le strontium, le baryum, le coesium.

Les recherches de Malaguti, Durocher et Sarzeaud ont montré la présence de l'argent dans les fucus et dans quelques plantes terrestres.

Le fer, qui existe à l'état de diffusions extrême

chez les êtres vivants et qui fait partie intégrale du pigment respiratoire, l'hémoglobine, possède sûrement un rôle considérable.

Les travaux de Maumené, G. Bertrand, Griffiths ont démontré la présence du manganèse dans toutes les cendres végétales. Cet élément paraît surtout localisé dans les feuilles et les jeunes pousses.

G. Bertrand et Médigrécéanu ont trouvé le manganèse dans le sang et les tissus animaux.

Le zinc, trouvé par Forshammer dans les plantes marines, a été dosé dans de nombreuses cendres végétales par Javillier.

Lechartier et Bellamy, Raoult et Breton l'ont signalé chez les animaux, et récemment Van Itallie et Van Eck le mettaient en évidence dans le foie humain.

Le cuivre, qui fait l'objet de ce travail, a été, comme nous le verrons, trouvé par beaucoup d'auteurs.

De nombreuses expériences ont montré d'une façon décisive que les matières minérales sont indispensables à l'entretien de la vie. Pour une complète démonstration de ces faits l'analyse chimique des végétaux qui seule n'aurait qu'un intérêt théorique doit être associée à la métho-

de synthétique; c'est elle qui nous renseigne alors sur l'utilité et le degré d'importance des éléments trouvés. Les travaux entrepris dans cet ordre d'idées sur les éléments fondamentaux par Boussingault, Liebig et Georgeville ont conduit à l'emploi des engrais dits chimiques.

De même, les recherches plus récentes sur le rôle physiologique des composés rares ont élargi considérablement nos connaissances sur certains processus vitaux. Pour bien montrer l'importance de ces impondérables, il n'est pas sans intérêt de rappeler les expériences de M. Gabriel Bertrand sur les oxydases.

Cet auteur, en 1893, étudiant le latex du rhus succedana, en sépare une substance liquide oxydable, le laccol, et un ferment soluble, la laccase. Cette laccase est une diastase oxydante dont les cendres sont relativement riches en manganèse. En fractionnant une solution de laccase par précipitations fractionnées, on obtient des préparations à teneurs diverses en métal et il se trouve que l'activité oxydasique est proportionnelle à la teneur en manganèse. Bien plus, une laccase sans manganèse devient totalement inactive. Ces faits curieux ont conduit M. Gabriel Bertrand à étudier différents sels de manganèse comme convoyeurs d'oxygène. Leur activité va croissant des sels à acides

minéraux aux sels à acides organiques, comme le gluconate par exemple. Après toutes ces expériences, M. Bertrand a émis cette hypothèse ingénieuse que la laccase devait être constituée par une sorte de sel de Mn à acide faible que l'on pourrait formuler

$$R'' Mn.$$

Au contact de l'eau, l'hydrogène produit du protoxyde de manganèse :

$$R'' Mn + H\ O\ H = R'' H^2 + \underline{Mn\ O}$$

Ce protoxyde de manganèse, corps très oxydable fixe de l'oxygène moléculaire, se transforme en $Mn\ O^2$, en donnant un atome d'oxygène actif :

$$Mn\ O + O^2 = \underline{Mn\ O^2} + \underline{\underline{O}}$$

On est alors en présence du système

$$Mn\ O^2 + R'' H^2$$

Dans les conditions ordinaires, $Mn\ O^2$ ne réagit pas sur les acides faibles, mais en présence d'une substance oxydable, on a :

$$Mn\ O^2 + R'' H^2 = R'' Mn + H^2 O + \underline{O}$$

c'est-à-dire mise en liberté d'un nouvel atome d'oxygène et retour au composé

$$R'' Mn$$

qui peut recommencer les mêmes oxydations.

Voilà donc bien établi le rôle important que peut jouer un élément à faibles doses, le manganèse, dans les phénomènes oxydoniques, rôle de présence, rôle d'élément catalytique dont nous étendrons l'appellation aux corps décelés jusqu'ici en petite quantité.

Ce qui est curieux c'est de voir un même corps jouer le rôle d'élément plastique ou d'élément catalytique suivant la combinaison dans laquelle il est engagé. Le phosphate de calcium par exemple entre pour une large part dans la constitution des os et nous savons aussi qu'une dose de calcium extraordinairement faible est nécessaire dans la coagulation sanguine pour transformer un proferment en ferment.

A vrai dire, seule l'intervention physiologique du manganèse nous est bien connue et la méthode synthétique nous apprend que cette élément est utile à la totalité du monde végétal. D'autres recherches relativement récentes ont cependant démontré par exemple l'utilité du fer dans la formation de la chlorophylle, du bore pour certains végétaux suprieux, l'extraordinaire sensibilité de l'œspergillus niger pour le zinc; mais à l'heure actuelle nous ignorons encore le mode d'action de ces éléments. Des travaux antérieurs, après les études sur la laccase et la pectase ont fait admettre cette hypothèse de M. Gabriel

Bertrand que toutes les diastases qui jouent un rôle si considérable dans les phénomènes vitaux paraissent constitués par un complexe organominéral dont l'activité est liée au groupement minéral.

Un autre exemple montre encore comment certains corps chimiques à l'état de traces ont des actions considérables sur la vie. Le chætoptérus, variété d'échinoderme, a des oeufs qui se développent dans l'eau de mer grâce à l'action de spermatozoaires. Si l'on place ces oeufs dans de l'eau de mer privée de spermatozoaires, ils ne se développent pas; mai si au lieu de spermatozoaires, on a ajouté au milieu un peu de chlorure de potassium, les larves apparaissent en quelques heures. Il est vrai que dans ces conditions la vie des oeufs est éphémère; mais ce fait très curieux nous montre qu'une substance chimique à faible dose est capable de remplacer dans une certaine mesure un élément organisé et permet de supposer que les spermatozoaires provoquent la division de la cellule oeuf par des des substances chimiques.

N'y a-t-il pas lieu de se demander si chez les êtres supérieurs l'exercice normal des fonctions vitales n'est pas dû aussi à la présence d'éléments du même ordre que le zinc pour l'aspergillus et lorsqu'on trouve dans

l'organisme des traces de fluor ou même de coesium que révèle seule l'analyse spectrale, n'est-on pas en droit de supposer que ces corps ont un rôle bilologique considérable peut-être égal à celui du chlore ou du sodium. Les études synthétiques sur les éléments rares ont été jusqu'ici impossibles à réaliser chez les organismes supérieurs puisqu'il est nécessaire de s'adresser aux associations d'aliments complexes tels que la nature les fournit et qui contiennent en proportions mal connues les divers sels alimentaires. Ce programme n'a trouvé son application que dans l'étude des végétaux et surtout de quelques micororganismes, lesquels se prêtent à une étude précise de ce problème.

A la suite des recherches initiales de M. Gabriel Bertrand, beaucoup de travaux dans cet ordre d'idées ont été entrepris dans son laboratoire et sont encore en cours d'étude. Il y a là un vaste champ d'activité intellectuelle dont les résultats intéressent au plus haut point l'agronomie. Comme le disait très justement M. Louis Passy dans une séance de la Société nationale d'agriculture de France: "Ces expériences montrent qu'il faut considérer avec plus d'attention que jamais l'intervention possible de traces de métalloïdes et de métaux présents dans le corps des animaux et des plantes et, par généralisation, des subs-

tances complexes dont la proportion n'est guère plus élevée............". On a pu en effet avec quelques millièmes de manganèse accroître certaines récoltes de vingt, quelquefois de quarante pour cent. Ainsi un développement nouveau de la chimie agricole a pris naissance et déjà se sont imposés les engrais catalytiques, adjuvants nécessaires des engrais chimiques.

Tous ces faits montrent bien l'importance qui s'attache à l'étude des infiniment petits chimiques. Etant donné la complexité, l'étroite dépendance de tous les éléments constitutifs de la terre ou des êtres vivants, il y a lieu en effet de n'en négliger aucun, si minime qu'il apparaisse.

CHAPITRE I.

Historique de la recherche du cuivre chez les êtres vivants.

Critiques des méthodes de dosages employées.

CHAPITRE I.

---

§ I - HISTORIQUE DE LAéRECHERCHE DU CUIVRE CHEZ LES ANIMAUX ET CHEZ LES VEGETAUX.

Nombreux sont les auteurs qui depuis quelque cent ans ont attaché leur nom à la recherche du cuivre. C'est dire que sur ce sujet les discussions furent nombreuses, les résultats toujours commentés et souvent contredits. Ces études sur le cuivre étaient faites surtout au point de vue de la toxicologie, de l'hygiène domestique et professionnelle. Après la mise en évidence du cuivre dans l'organisme animal, on chercha naturellement à doser ce métal chez les végétaux pour expliquer ainsi sa présence. Pour refaire l'historique avec intérêt, il est donc nécessaire de passer en revue tous les travaux parus sur ces questions et de mettre côte à côte les recherches portant sur les êtres vivants animaux et végétaux. L'exposé y gagnera ainsi en clarté.

Margraff (1) est le premier chimiste qui ait trouvé du cuivre dans une matière organique. Il avait reçu de l'Académie royale un sel qu'on prétendait provenir de

---

(1) Margraff - Oeuvres chimiques - Berlin 1768, t.11, p. 179.

l'urine du rhinocéros. L'analyse démontra que le sel était formé de sulfate d'alumine et sulfate de fer cuivreux. Margraff observe que l'origine du sel en question est douteuse.

Vers 1780, J.P. Franck (1) constate la présence de cuivre dans le résidu obtenu par la combustion du papier, mais cela ne prouvait pas que le cuivre était normal, les chiffons étant traités souvent par des sels de cuivre.

Vauquelin trouve du cuivre en analysant une plante, mais n'y prête pas attention, tellement ce résultat lui semblait extraordinaire.

John 1816, cité par Lehmann, et Bucholz 1817, sont en fait les deux auteurs ayant les premiers décelé le cuivre chez les végétaux.

Meissner (2) en 1817 a reconnu l'existence du cuivre dans les cendres d'un grand nombre de végétaux indigènes et exotiques, mais en quantités trop petites pour être évaluées. Il lavait les cendres à l'eau, puis faisait bouillir avec l'acide hydrochlorique, saturait la dissolution par l'ammoniaque de façon à ne laisser que peu d'acide, puis plongeait une lame de fer ou de zinc qui prenait l'aspect cuivré au bout de un ou deux jours.

---

(1) Système de police médicale. t. V.
(2) Annales de physique et chimie, 4e vol. p. 106.

Sarzeau (1) en 1830, critique le travail de Meissner et pense que la difficulté d'évaluation tient beaucoup plus à l'imperfection du procédé qu'à la quantité de cuivre à déterminer. Il propose un moyen de recherche plus long mais qui permet de déterminer de petites quantités. Ce procédé se réduit : 1° à précipiter le cuivre à l'état de prussiate de sa première dissolution dans l'ammoniaque; 2° à décomposer ce prussiate par le feu et former un sulfate avec l'acide sulfurique faible; 3° décomposer ce sulfate par une lame de fer. L'auteur a pu peser 1 milligr. de cuivre retiré d'un kilogramme et demi de matière végétale. Mais il termine son mémoire en se demandant si son procédé est bien exact ?

Chevreul (2) en 1832, annonce qu'il n'avait pas trouvé de cuivre dans des chairs recueillies par lui et pense que le cuivre est introduit par les instruments des bouchers. Il trouve une trace de cuivre dans 300 grammes de froment et ne peut déceler ce métal dans 500 gr. de froment cueilli à l'Hay (banlieue de Paris). Il conclut que le cuivre trouvé est souvent accidentel.

Sarzeau (3), la même année, étend son travail, après la

---

(1) J. de Phie des Sciences accessoires 1830. p. 505.
(2) Séance 30 avril Académie des Sciences.
(3) J. de Phie et Sciences accessoires 1832. p. 653.

communication de Chevreul. Il trouve que les chairs comme le sang donnent environ un milligramme de cuivre par kilogr. et pense que le cuivre n'est pas accidentel et fait partie constituante de l'organisme même. Chez les végétaux, il retrouve du cuivre dans le froment, et dans plus de 200 végétaux. Il vérifie ses réactifs et creusets et donne ses résultats comme certains. Il trouve par exemple le cuivre dans les plantes suivantes, par ordre décroissant : tiges de genêt, aunée (racines), lierre terrestre, tous les cafés les trois quinquinas, lin, opium, têtes de pavots, garance, son, douce-amère, sureau (fleurs), sassafras (à l'intérieur d'une bûche), menthe, poivre, mélilot, bétoine, oseille, digitale, ronces, hysope, rhue, belladone, verbascuum, sauge ortie, romaine, guimauve tiges, mauves (tiges).

L'auteur dit qu'on ne peut accuser le sol, puisque sur trois plantes cultivées dans un même carré de jardin, une seule, l'oseille, donne du cuivre.

Il n'a pu déceler le cuivre dans le thé, l'avoine, l'orge, le seigle, le sarrazin, le riz.

Il donne les chiffres suivants pour le quinquina gris (0 gr. 005 ‰), la garance (0 gr. 003 ‰), les cafés (0 gr. 008), le froment (0gr,00466) la farine (0gr,00066 ‰) la fécule de pommes de terre (0), et il calcule que,

d'après la quantité de pain consommée en France, 3 K. 650 de cuivre sont absorbés par an avec cet aliment.

Ayant trouvé ainsi le cuivre chez les végétaux, l'auteur fit des recherches chez les animaux. Il retira $0^{gr},003$ de cuivre pour 100 parties de sang. Il avertit les chimistes experts que ce métal peut aussi être rencontré dans l'économie.

Il termine son mémoire en pensant que les quantités de cuivre dosées peuvent être au-dessous de la vérité, mais jamais au-dessus.

Pierre Péretti (1), en 1832, publie un travail sur la présence du cuivre dans les vins, mais il avait employé du noir animal qui comme l'a démontré plus tard Chevalier enlève le cuivre.

Boutigny, en 1833, trouve que le blé et autres végétaux ne contiennent pas toujours du cuivre. La présence du métal n'est décelée que lorsque le sol en contient, donc le cuivre n'est pas le résultat de l'acte de la végétation, mais bien de l'absorption.

Bouchardat (2), au moyen du procédé donné par Sarzeau, annonce la présence du cuivre dans les moules et fait dé-

---

(1) Professeur de chimie et physique au Grand Collège de Rome.
(2) Annales d'hygiène, t. 17, p. 358.

pendre de ce métal l'action vénéneuse de ces mollusques. (Cette opinion est combattue par Orfila (1) qui ne peut concevoir l'introduction de cuivre dans le corps de ces mollusques, puisque les analyses d'eau de mer n'ont jamais démontré la présence d'un atome de cuivre).

Devergie et Osmin Hervey, médecins légistes, en 1838, après des expertises toxicologiques trouvent le cuivre dans les tissus de l'homme.

Devergie 1840, cité par Lehmann 1895, évalue à 0 gr. 0016 la dose de cuivre existant dans 1.000 grammes de rein.

Ferdinand de Cattanée (2) cherche si le cuivre est congénital, c'est-à-dire s'il fait partie élémentaire et naturelle de nos tissus, ou bien s'il est introduit accidentellement par les aliments. L'auteur n'a pu déceler le cuivre sur des cadavres d'enfants ayant très peu vécu; mais les recherches n'ont pu continuer.

Orfila (3), 16 juin 1840, admettant l'existence du cuivre, lit un mémoire sur les moyens pour reconnaître les préparations cuivreuses contenues dans le corps humain

---

(1) Toxicologie, t. 11, p. 42.
(2) cité par Chevalier. Annales hygiène publique 1849, page 387.
(3) Séance Académie de médecine. t. VIII, page 522.

après empoisonnement et les distinguer du cuivre existant naturellement chez l'homme.

Hiers Reynaerdt (1), octobre 1840, établit l'existence du cuivre dans le papier, le linge, le coton.

Danger et Flandin (2) donnent un procédé de destruction des matières organiques pour rechercher le cuivre dans les expertises toxicologiques. Ces auteurs combattent l'opinion des auteurs qui avaient annoncé l'existence de cuivre et de manganèse dans le corps humain. Ils arrivent à cette négation par des analyses directes et par des expériences physiologiques analogues à celles qui leur avaient prouvé que non seulement il n'y a pas d'arsenic dans le corps humain, mais qu'il ne peut y en avoir, toute substance toxique étant incompatible avec l'état sain de nos organes.

Barse (3), 1843, conclut comme Devergie à la présence du cuivre dans le corps de l'homme en dehors des cas d'empoisonnement.

Rossignon (4), 1843, envoie une note à l'Académie des Sciences : "Sur le cuivre contenu dans les tissus organi-

---

(1) cité par Chevalier.
(2) C.R. 1843, 2e sem. p. 155.
(3) C.R. 1843, 2e sem. p. 303.
(4) cité par Chevalier

sés d'un grand nombre de végétaux et d'animaux pour servir à confirmer l'existence du cuivre dans le corps humain à l'état normal".

Danger et Flandin (1), 1844, reprennent leurs expériences sur les poisons métalliques et trouvent seulement le cuivre dans le foie (traces faibles, mais manifestes).

Devergie (2), 1844, déclare que si Danger et Flandin nient l'existence du cuivre chez l'homme, c'est qu'ils se servent pour le rechercher d'un procédé qui ne le met pas à nu. Il ajoute que sa présence dans nos organes coïncide avec sa présence dans un grand nombre de végétaux; mais il nie avoir employé l'expression de cuivre normal.

Barse, Lanaux et Follin (3) constatent la présence du cuivre dans le foie et le canal intestinal de l'homme.

Orfila (4) maintient que, à la suite de nombreuses expériences faites depuis 8 ans, le cuivre physiologique existe constamment dans le foie de l'homme et probablement dans les autres tissus de l'économie animale.

Cattanel di Mono et Platter (in Deschamps 1848) n'en trouvent dans aucun organe d'enfant âgé de 2 à 25 jours.

---

(1) C.R. 1844, 2e sem. p. 644.
(2) - d° - p. 917.
(3) - d° - p. 918
(4) in Deschamps, 1848.

Orfila (1), en 1846, confirme que par l'eau bouillante on sépare bien le cuivre introduit accidentellement.

Harless (cité par Quinton) 1847, découvre le cuivre dans le sang des mollusques.

Langlois (2), 1847, trouve le cuivre dans les organes animaux.

Millon (3), 1848, trouve le cuivre dans l'organisme et pense qu'il participe comme le fer à l'organisation de la vie.

Deschamps (4), 1848, fait une étude d'ensemble sur la question.

Recherchant l'origine du cuivre, il constate sa présence dans tous les terrains sédimentaires et les roches qu'il analyse. Il exécute quatre dosages chez les végétaux: riz 0 gr. 0063; pommes de terre 0 gr. 00284; fécule de pomme de terre 0 gr. 0008, et froment 0 gr. 004. Il donne le cuivre comme enlevé en partie au sol par les végétaux, origine première de son existence animale. Il provient aussi chez l'homme des ustensiles de cuisine.

Deschamps fait remarquer que les auteurs oublient de

---

(1) C.R. 1846, page 746.
(2) Bulletin de médecine 1847, p. 142.
(3) C.R. 1848 (26) p. 41.
(4) C.R. 1848 (2) p. 389 et p. 102 et p. 410; et J. M. et Ch. 1848, p. 89.

décrire leur procédé analytique et ne parlent pas de purification des réactifs. Il a vérifié pour ses recherches les filtres et les appareils, et les réactifs. Il conclut que la présence du cuivre dans le sang est incontestable.

Melsens (1) critique les expériences de Millon. Il n'a pu en effet retrouver le cuivre dans sept kilogrammes de sang.

Chevallier et Cottereau (2) résument la question du cuivre. Ils pensent que les auteurs ont pu donner des chiffres erronés par le fait de l'incinération à l'air, certaines substances étrangères pouvant être introduites. Ils terminent leur mémoire en disant que beaucoup de travaux sont encore nécessaires pour éclairer la question du cuivre normal.

Malaguti, Durocher et Sarzeaud (3), 1850, signalent le cuivre dans les fucus de Saint-Malo.

Wackenroder (4), 1853, indique des traces de cuivre dans le sang total de l'homme.

Donny (5), 1858, dose le cuivre contenu dans divers échantillons de farine. Les chiffres varient entre 0,00165

---

(1) Annales de physique et chimie, 1848, (3e série), page 358.
(2) Annales d'hygiène publique 1849 (41) p. 387.
(3) Annales de physique et chimie, 3e série, 1850,p.129.
(4) cité par Lehmann 1895.
(5) C.R. 1858 (2), page 562.

pour 15 gr. de substance et 0,0028 pour 150 gr. de substance. Dans des farines falsifiées au sulfate de cuivre, il trouve par exemple 0 gr. 020 pour 15 gr. de farine. L'auteur emploie un procédé qu'il dit très sensible : mélange de farine avec partie égale SO^4H^2; macération de deux heures; chauffer; incinérer le charbon; épuiser le mélange par eau bouillante; incinérer le résidu une deuxième fois; traiter les secondes cendres comme les premières; réunir les dissolutions; évaporer; traiter à chaud par excès SO^4H^2 concentré; étendre la liqueur acide d'eau et soumettre à l'action d'un courant galvanique.

Odling et A. Dupré (1), 1858, pensent que le cuivre est un élément normal. Pour effectuer leurs dosages, les auteurs incinèrent la substance organique, traitent la cendre par HCl, introduisent la solution dans une éprouvette, puis ajoutent HCl sur la première couche sans mélanger. En plongeant un fil de fer dans l'éprouvette, le cuivre se dépose et peut être ensuite dissous dans l'eau régale. On peut alors évaporer à siccité, ajouter de l'ammoniaque, aciduler par HCl, et électrolyser. Le cuivre se dépose sur le platine; on peut alors le dissoudre dans NO^3H, puis évaporer et calciner. On a CuO.

---

(1) Guy's hospital Reports. Oct. 1858.

Ces auteurs ont toujours trouvé le cuivre dans le pain, la farine, la paille, le foin, le sang, la viande, les oeufs, le fromage, l'eau domestique. Ils concluent aussi que les tissus organiques, en particulier le foie et les reins, contiennent du cuivre en quantité relativement grande. Le sang contient des traces de cuivre. Le cuivre peut être extrait du foie par l'acide chlorhydrique faible ou l'eau bouillante.

Béchamp (1), 1860, cherche à élucider la question du cuivre normal. Il critique les travaux antérieurs et entreprend des recherches après purification des réactifs et l'emploi d'eau distillée (il ne dit pas dans quel alambic il prépare cette eau). Sur 29 foies analysés, il ne trouve le cuivre que 18 fois et nie la présence normale du cuivre dans l'organisme. Sur 9 analyses de sang, il ne trouve pas toujours le cuivre. Son procédé consistait à traiter le foie ou le sang par 2/3 d'eau régale, puis à concentrer la solution au 1/4 du volume primitif. Après refroidissement et addition d'eau, il se coagulait une matière poisseuse. La liqueur saturée par l'ammoniaque était traitée par H^2S. Le sulfure recueilli, incinéré, puis le résidu était traité par l'acide azotique et l'acide sulfurique puis par l'ammoniaque.

---

(1) Montpellier médical 1859 et Ann. Hygiène 1860, t.13, page 212.

Devergie, 1859, (cité par Chassevaut, 1900, Dict. physiologique Richet) dose le cuivre chez l'homme et trouve les chiffres suivants :

estomac, enfant de 8 ans............ 0,005

canal intestinal, enfant de 14 ans.. 0,03

tube digestif (femme).............. 0,066 à 0,071

intestin homme...................... 0,037 à 0,040

Willing, 1858, cité par Quinton, dose le cuivre chez l'écrevisse. 100 parties de cendres totales de l'hémolymphe totale de l'écrevisse renferment 2,49 d'oxyde de cuivre.

S. de Luca (1), 1862, trouve le cuivre dans certaines plantes épiphytes, et note ce fait que des plantes vivant aussi hors du contact direct du sol peuvent assimiler les éléments apportés par les poussières, l'eau d'arrosage, l'air environnant.

A. Commaille (2), 1863, en réponse à la note de Luca, dit que le cuivre fait partie intégrante de l'organisme puisqu'il a été trouvé constamment dans les plantes les plus diverses, récoltées sur tous les points du globe.

Cugent (3) décèle le cuivre dans des huîtres en piquant une aiguille à coudre dans les parties vertes des

---

(1) J. Ph. et Ch. 1862 (42) p. 109.
(2) d° 1863, p. 184.
(3) B. S.C. - 1863, page 156.

huîtres et versant sur le mélange du vinaigre éprouvé.

Forchammer, 1865, cité par Quinton, indique le cuivre comme fréquent dans le calcaire des concrétions d'animaux marins. Il le reconnaît dans le fucus vesiculosus et dans deux coraux (1/500.000 et 1/350.000).

Grandeau, 1863, le signale dans la belladone et le tabac.

Uler, (1), 1865, trouve le cuivre dans la chair de l'homme, du cheval, du boeuf, du chacal, de l'ours, et de différents mammifères. L'auteur conclut que le métal est répandu dans les trois règnes.

Lossen (2), 1867, critique les expériences d'Uler. En employant des appareils sans cuivre, il n'a obtenu que des résultats négatifs.

Chevreul (3), 1868, lit à l'Académie des Sciences une lettre de Nicklès attribuant à des erreurs d'expériences l'exagération de la diffusion du cuivre dans la nature. La principale erreur est le résultat de la lampe de Bunsen dans l'incinération.

---

(1) Zeitsch der Hamburger corresp. 1865, p. 257.
(2) Journal fur pratische chemie, 1867, t. XCVI, p.140.
(3) C.R. 1868 (1), page 567.

Duclaux (1), 1871, donna comme le meilleur procédé pour doser de petites quantités de cuivre la technique suivante : isoler le métal dans une liqueur acide par H^2S; précipiter ensuite à l'état métallique dans une capsule de platine par l'action du zinc (ne dit pas que les brûleurs n'étaient pas en cuivre). Par cette méthode, il a dosé le cuivre dans les chocolats et cacaos. Les résultats ont toujours été positifs. Il donne les chiffres extrêmes suivants :

cacao.........................	0,009 à 0,040 %
cacao (pellicules d'amandes)...	0,035 à 0,250 %
chocolats......................	0,005 à 0,125 %

Le cuivre paraît donc surtout localisé dans la pellicule.

Mayençon et Bergeret (2), 1873, dosent le cuivre par la méthode électrolytique. Les tissus traités par SO^4H^2 ou HCl ou NO^3H ou mieux par l'eau régale, on fait alors fonctionner dans le liquide obtenu un élément voltaïque dans lequel le platine est soudé à l'aluminium par exemple. Cette opération fixe le métal recherché sur le platine; on le convertit ensuite en un sel soluble par le chlore et, à l'aide du ferrocyanure de potassium, on peut déceler 1 millionième de cuivre.

---

(1) B. S.C. 1871, p. 33.
(2) Journal de l'anatomie et de la physiologie.

Les auteurs ont fait surtout une étude sur l'absorption, la diffusion histologique et l'élimination des sels de cuivre. Ils constatent que les sels à acides organiques sont plus facilement absorbés que ceux à acides inorganiques.

Bergeron et Lhôte (1), 1875, constatent invariablement la présence du cuivre chez l'homme. Ils pensent que cet élément est apporté par l'alimentation (vaisselle, contact journalier d'objets en cuivre, aliments).

Cloez (2), 1877, en opérant avec précaution trouve 3 milligrammes de cuivre pour 530 grammes de sang de chevreuil. Il pense qu'on peut admettre comme un fait constant la présence du cuivre dans le sang d'animaux vivant librement au milieu des bois, loin des établissements industriels où l'on manipule du cuivre. L'auteur semble avoir pris des précautions pour son dosage, mais il chauffait le sang dans une capsule de platine avec une famme à gaz et ne parle pas de la purification de ses réactifs.

Raoult et Breton (3), 1877, constatent invariablement la présence du cuivre dans le corps de l'homme. D'après les auteurs, certains toxicologistes ne trouvent pas le

---

(1) C.R. 1875 (80), p. 263.
(2) B. S.C. 1877, p. 196.
(3) C.R. 1877 (85) p. 40.

cuivre qui reste dans le charbon sulfurique, malgré les lavages prolongés avec l'acide azotique chaud. Pour cette raison, il est nécessaire d'incinérer le charbon.

Frédéric, 1878, cité par Quinton, découvre dans le sang total du poulpe l'hémocyanine, substance albuminoïde ricge en cuivre, chargée à la fois de la nutrition et de la respiration.

Dieulafait (1), 1879 et 1880, décèle le cuivre dans toutes les plantes des roches de formation primordiale. La proportion de métal est suffisante pour être décelée par l'ammoniaque avec 1 gramme. Il admet que dans un litre d'eau de mer la quantité minima de cuivre est de 0,000012.

~~Gorup-Besanez~~ , 1880, cité par Quinton, donne le cuivre comme présent dans la bile, dans l'oeuf et dans le lait; mais rejette cet élément comme constitutif et constant du milieu vital.

Van del Bergh (2), 1882, trouve le cuivre dans trois échantillons de pain pris dans le froment (500 gr.: 0,0058 de Cu^2S), dans l'avoine non chaulée : 0 gr. 0034 de Cu^2S. Comme il a vérifié ses réactifs, il conclut que le cuivre du pain préexiste dans le froment à l'état de cuivre naturel.

---

(1) C.R. 1879 (89), p. 453.
C.R. 1880 (90) p. 703.
(2) Bulletin à la société de médecine de Gand, 1882.

Galippe (1), 1883, fait une étude très complète et dose le cuivre d'abord dans les cacaos et les chocolats. Les chiffres pour les cacaos : 0,0112 à 0,0288 %, et pour les chocolats : 0,0056 à 0,128, sont en somme voisins de ceux de Duclaux. Dans les légumes suivants, il donne comme chiffres :

Pommes de terre...........	0 gr. 0018 pour 1000 gr.
Carottes..................	traces
Haricots Soissons.........	0 gr. 011
Lentilles.................	0 gr. 0068
Haricots verts............	0 gr. 0022
Haricots..................	0 gr. 0020

Dans une autres communication (2) le même auteur rend compte des dosages qu'il a entrepris. Il admet que pour le froment la dose est de 5 à 10 milligramme par kilogr., dans le son 14 milligr., la farine 8,4 milligr., le pain 3,6 à 8 milligr.

Dans une discussion à la Société d'hygiène Galippe répond aux critiques qui lui sont adressées en disant qu'il a pris certaines précautions et inciné les subtances avec fourneau en fonte. Il conclut que le cuivre existe normalement en quantité plus ou moins considérable dans les végétaux.

---

(1) C.R. Société biologique, 1883, p. 245.
(2) Galippe - 1883, Revue d'hygiène, p. 23.

Burcq (1), 1882, dans une série de communications, attire l'attention sur l'immunité des ouvriers en cuivre contre le choléra et la fièvre typhoïde. L'absorption continue de cuivre rend l'organisme impropre à la culture, c'est-à-dire à la pullulation de certains germes morbides.

Wallin (revue d'hygiène, 1883, p. 705) dit que les expériences de Burcq ne sont qu'hypothèses. Bauth n'a obtenu que des résultats ~~douteux~~ désastreux par l'emploi des oxydes de cuivre dans le traitement des cholériques.

Dieulafait (2) montre la présence générale du cuivre dans les mers en décelant ce métal à l'état de diffusion complète dans les matières des fonds océaniques.

P. Carles (3), 1887, montre que le cuivre ingéré par petites quantités n'occasionne pas de désordres chez les organismes.

Mach et Portelle, 1887 (cité par Lehmann() 1895) trouvent pour 1.000 gr. de sang de boeuf des doses de cuivre variant entre 0,000011 et 0,000029.

Von Lippmann (D. Ch. G. t. 2, p. 3.492) trouve traces de cuivre dans les cendres de betteraves.

Guénot, 1893, cité par Quinton, étudie chez l'escargot la valeur respiratoire du cuivre.

---

(1) C.R. 1882 (95), p. 862.
(2) C.R. 1885 (101), p. 1.297.
(3) J. Ph. et Ch. 1887 (15), p. 497.

Lehmann (1), 1895, fait une étude hygiénique sur le cuivre et emploie pour ses dosages le procédé suivant : destruction des matières organiques par l'acide azotique; traitement par l'hydrogène sulfuré; reprise du résidu par l'acide azotique et l'acide chlorhydrique; sursaturation par l'ammoniaque pour précipiter le fer et l'alumine. Le cuivre est alors dosé à l'état d'oxyde ou calorimétriquement. L'auteur trouve par exemple les quantités suivantes de cuivre (en milligrammes) pour 1.000 grammes de substance séchée à l'air :

froment	4 à 10,8
avoine	10,3
riz	1,6 à 6,3
maïs	4,4
sarrazin	5
pain	2,5 à 5,5
pommes de terre	1,75 à 2,8
haricots	9
salade	0,15 à 0,05
concombres	11,5
abricots	0,75
cerises	1,5
poires	0,5

(1) Arch. f. hygiène (24) p. 83.

cacao.......... 40

Lentilles...... 5

petits pois..... 9

Il a trouvé également le cuivre dans le lait :0,00025, le jaune d'oeuf 0,002, dans l'eau)(boissons, eaux minérales), dans le vinaigre, le gras, le fromage, le bouillon, le ragoût.

L'auteur détermine également les quantités de cuivre chez différents animaux, chiffres variant de 0 milligr. 2 (bile) à 48 milligr. (foie veau). Le foie, chez les différents animaux, a toujours donné des quantités relativement élevées. Lehmann calcule la quantité de cuivre contenue dans un type d'alimentation d'homme par 24 haures et arrive au chiffre de 16 milligr. 1. Il conclut que la quantité de cuivre pouvant être absorbée journellement peut facilement atteindre 53 milligrammes, mais elle ne devrait habituellement ne pas dépasser 10 ou 20 milligr. Cependant elle peut par la consommation de réserves atteindre 120 à 200 milligrammes.

Le même auteur, dans un second mémoire (1), dose le cuivre dans un kilogramme de plantes tirées d'une carrière dont le sol contenait 0,27, 0,35, 0,994 % de cuivre. Il

---

(1) Lehmann - Etude hygiénique sur le cuivre 1896 (arch. f. hygiene) (27 - 1 - 17).

trouve par exemple : en milligr.

serpollet (avec racines et tiges).... 187 à 223

taraxacuum avec racines............. 320

gallium molluquo (tiges et feuilles).. 83,3

d° (racines).......... 200

viola hirta - feuilles.............. 160

d° - racines............... 327

d° - tiges................. 560

Festuca avec racines, feuilles et tiges en fleurs 395.

En éloignant les plantes de la carrière contenant le cuivre, on constatait une diminution constante du métal. Ce travail de Lehmann montre que non seulement il y a accumulation du cuivre dans la plante, mais encore que cet élément se localise dans certaines parties telles que tiges (des violettes), racines (de gallium). Les liqueurs et les fruits n'en renferment que de faibles proportions (0 milligr. 15 à 1,5 par kilogr.). Les coques du cacao en contiennent au contraire beaucoup. Une partie du cuivre qui se trouve dans les plantes, environ la moitié, est soluble dans l'eau. Ce métal se trouve, d'après l'auteur, sous forme de combinaison organique particulière, vraisemblablement uni à l'albumine.

Lehmann a dosé également le cuivre dans des organes d'animaux domestiques nourris dans des régions riches en

cuivre. Il trouve (par kilogramme de substance fraîche, en milligrammes) :

foie............	3,12
estomac.........	4,35
rein............	7,14
muscles.........	2,40
coeur...........	16,6
plumes..........	10
intestin avec contenu......	23,7

et pour les oeufs (même région) :

coquille........	1,88
blanc d'oeuf....	0,23
jaune d'oeuf....	1,40

Védroedi (1) analyse différentes terres de jardin et montre la présence constante du cuivre (0,1 à 0,15 % de CuO). Son procédé de dosage consiste à incinérer la substance dans un four à moufle; à reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique; puis à traiter par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure recueilli est incinéré et l'oxyde de cuivre obtenu est pesé. (L'auteur ne dit pas quel four il emploie et dans quelles conditions il opère la filtration

---

(1) Biedermann's centralblatt f agricula chemie 23, p. 776.

du sulfure après le traitement par l'hydrogène sulfuré). Dans les plantes poussant sur les terrains analysés, il trouve les quantités suivantes, évaluées en cuivre pour 1.000 de substance :

	gr
bois de chêne	0,06
feuilles	0,02
glands	0,04
froment (automne)	0,21
froment (printemps)	0,11
seigle	0,19
orge	0, 12
avoine	0,35
faux liseron	0,87
fèves	0,38
Maïs 1	0,39
Maïs 2	0,06

En établissant le rapport qui existe entre les quantités dans le sol et les plantes, on trouve que les semences par exemple contiennent quatre fois plus de cuivre que le sol.

Dans un autre travail (1), le cuivre comme élément des végétaux, l'auteur trouve par kilogramme de substance

---

(1) Védroedi - Chemika 1896 (17) p. 1.932.

les chiffres suivants (cuivre évalué en milligrammes) pr 1000 gr. :

	Récolte 1894.	Récolte 1895.
froment d'hiver......	80 - 700	200 - 680
turquet..............	190 - 630	190 - 230
blé..................	60 - 90	10 - 30
orge.................	80 - 120	10 - 70
avoine...............	40 - 190	40 - 200
sarrasin.............	160 - 640	150 - 160
Fisoleu..............	160 - 320	110 - 150
lentilles............	120 - 150	110 - 150
pois.................	60 - 100	60 - 110
haricots.............	70 - 100	70 - 80
sapin................	80 - 190	70 - 290
semences moutardes...	70 - 130	60 - 70
poivre...............	790 -1350	230 - 400

L'auteur ne parle pas de sa méthode d'incinération.

P. Lowe (1), frappé de l'apparence nettement verte de certaines huîtres, y dose le cuivre et en trouve jusqu'à 40 milligramme.

Baum et Saliger (2) prétendent que de petites doses de cuivre produisent un empoisonnement chronique avec mo-

---

(1) Lowe - Sur la présence du cuivre dans les huîtres 1897 (the analyst 22 - 86 - 87).
(2) B. et S. - Arch. f. Thiertreick 1897 (24) - 80, 127.

difications du foie et des reins. Il se fait des dépôts de cuivre dans ces deux organes.

Abelous et Biarnès (1) montrent la présence dans l'hémolymphe d'un ferment présentant les réactions caractéristiques des oxydases et paraissant jouer un rôle important dans les changements de teinte que présente l'hémolymphe au contact de l'air. Ces auteurs ont retrouvé cette oxydase dans la langouste.

Passerine (2) montre que lorsque la vigne a été traitée par le sulfate de cuivre contre le péronospore, le vin retiré n'est pas mauvais parce que le cuivre se précipite sous forme insoluble pendant la fermentation. Le vinaigre fabriqué avec ces raisins contient aussi des traces de cuivre, mais le vinaigre retiré des grappes qui n'ont pas été traitées par le cuivre contient toujours aussi des traces de cuivre, si bien qu'on peut conclure que la quantité de cuivre des deux sortes de vinaigres vient des ustensiles employés à la préparation.

Léo Vignon et Barrillot (3) évaluent à moins d'un milligramme la dose de cuivre par litre de cuivre. (Ils ne parlent pas de purification des réactifs).

---

(1) Abelous et Biarnès. C.R. Soc. biologie 1897, p. 173 puis 249. 285, 493.

(2) Passerine - Le cuivre dans le vin et le vinaigre Annales de chimie et de 17, 59.

(3) L.V. et B.- Dosage du Cu des raisins,vins,lies,marcs

A.B. Griffiths (1), 1900, trouve 0,05 d'oxyde de cuivre sur 100 parties de cendres de chêne.

Raphaël Dubois (2) entreprend un travail sur la recherche du cuivre chez les animaux marins. Pour le dosage, il détruit - après dessication - la matières organique d'abord par l'acide azotique et le bisulfate de potassium au bain de sable, ensuite par l'acide sulfurique pur en présence de l'azotate de potasse pur. Le cuivre se trouve dans la liqueur à l'état de sulfate; après évaporation à siccité, reprise par l'acide azotique, le cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré, transformé ensuite en sulfate et le dosage est terminé par électrolyse.

L'auteur tire de ses recherches les conclusions suivantes : le cuivre peut être considéré comme un élément normal dans la série animale et même chez les végétaux. La proportion de cuivre peut être très variable (le muscle de la langouste contient 4 milligr. 1/2 %; le sang 23 milligr.; les oeufs 0).

L'auteur ne donne pas de détails sur la purification des réactifs.

---

(1) Griffiths - Sur la composition des cendres de qq plantes médicinales. C.R. 1900 (131) p. 422.
(2) R. Dubois - Sur le Cu normal dans la série animale C.R. Soc. biologie 1900,p. 392.

Ch. Dhéré (1) aborde l'étude de la question entre la richesse en cuivre et la capacité respiratoire du sang de des vertébrés. Pour ses dosages il emploie une méthode qu'il dit simple, commode, précise et exacte. La matière organique est détruite à chaud au sein de SO^4H^2 avec additions successives d'acide azotique. Bientôt on a une liqueur incolore contenant tout le cuivre à l'état de sulfate, et dans un deuxième temps on sépare le cuivre en électrolysant la solution précédente étendue d'eau distillée d'un et additionnée d'une petite quantité de NO^3H. La détermination du cuivre déposé peut être faite par pesée ou par calorimétrie.

L'auteur montre ensuite que le cuivre est un constituant normal de l'hémolymphe de l'escargot, de la poulpe, du homard, de la langouste, de l'écrevisse, mais que la proportion est assez variable d'une espèce à l'autre et d'un individu à un autre de la même espèce. Ces variations sont parallèles aux variations d'intensité de la couleur du sang, du moins dans une espèce donnée. Il semble également y avoir proportionnalité entre la quantité de cuivre de l'hémolymphe et l'oxygène dissous dans le sang.

---

(1) Ch. Dhéré - Dosage du cuivre dans les recherches biologiques. C.R. Soc. biologie 1900, p. 456 - 458.

J. de Pulligny (1), 1900, pense qu'il n'existe pas d'intoxications cuivreuses. Si le travail du cuivre entraîne une insalubrité, c'est souvent à cause d'impuretés toxiques (plomb, arsenic, antimoine) qui peuvent exister dans le métal ou son minerai.

Heuze (2), 1911, trouve 0,19 à 0,76 de cuivre pour cent de substance sèche dans le foie des céphalopodes après lavage des vaisseaux par l'eau de mer.

Rutherford (3), 1902, affirme la présence du cuivre dans la noix vomique à la dose de 0 gr. 24 %. David Hooper nie la présence de ce cuivre, ignorant le mode d'opération suivi par cet auteur.

E. Couvreur et L. Rougier (4) montrent que l'hémocyanine est bien un composé organométallique se rapprochant de l'hémoglobine, mais en différant cependant par quelques propriétés.

Ch. Dhéré (5), 1903, après Couvreur et Rougier, reprend les expériences sur l'hémocyanine. D'après lui,

---

(1) Communication au congrès de médecine. 10 août 1900.
(2) Zeit phys. ch. t. 33, p. 418 - 31 - 10 - 1911.
(3) Le cuivre des noix vomiques. Pharm. Journal London 1902, XIV. p. 1661, p. 343.
(4) C.R. Soc. biologie 1902, p. 1476.
(5) Ch. Dhéré - Action de la chaleur et de l'alcool sur l'hémocyanine. C.R. Soc. biologie 1903, p..1012.

l'existence dans la molécule de l'hémocyanine d'un groupement prosthétique analogue à l'hématine est encore à démontrer.

Ed. Tisza (1), 1907, admet que le cuivre existe normalement dans les cacaos et les chocolats, mais dit qu'il ne se trouve pas régulièrement dans les coques et qu'il y est toujours en proportions variables.

J.T. Williard (2), 1903, après un grand nombre d'analyses effectuées sur des huîtres de provenances diverses, admet que le cuivre paraît être un constituant normal de ces crustacés.

Massol (3), 1909, dans un dépôt d'une source sulfurée et chlorurée sodique d'Uriage (Isère) a trouvé le cuivre non signalé dans l'analyse de Lefort.

Monier (4), 1910, dit que le cuivre n'existe qu'exceptionnellement à l'état normal dans le froment.

Van Itallie et J. Van Eck (5), 1913, trouvent régulièrement le cuivre et le zinc dans le foie de l'homme. Le

---

(1) Ed. Tisza - La teneur en cuivre des coques de cacao Schw. Wocherisch f. Ch.et Ph. XVV 1907, p. 526.
(2) J.T. Willard - (Am. Soc. chem.). Existence du cuivre dans les huîtres, t. 30, p. 902 (1908)
(3) Massol - Présence du cuivre dans les dépôts des canalisations de bassins réservoirs des eaux minérales 1909)5) p. 471.
(4) Monier - Recherche de SO^4Cu dans les aliments. (Journ. Pharm. Anvers (66) ch.1, 1910, p. 281.
(5) Arch. des Ph.

cuivre apparaît déjà au cours de la vie foetale et paraît y être plus abondant que durant les périodes suivantes. Les auteurs ont toujours trouvé des chiffres supérieurs à ceux de Lehmann, c'est-à-dire plus de 5 milligrammes pour 1.000 grammes de foie.

§ II.

De l'ensemble de tous ces travaux, que résulte-t-il ? Un premier point est tout d'abord frappant lorsqu'on met en parallèle les différents chiffres trouvés par les auteurs. Pour les uns, par exemple, certains végétaux contiendraient, pour 1.000 grammes, deux milligrammes de cuivre, tandis qu'un autre auteur, Védroedi, en trouve des quantités 100 fois, même 500 fois plus fortes. En étudiant avec soin tous les mémoires parus, les discussions suscitées par ces recherches, et plus particulièrement les différentes techniques données pour les dosages, nous voyons que la plupart des chercheurs, bien que portant leur attention sur la purification des réactifs, ne se sont pas

toujours mis à l'abri de toutes les causes d'erreur. C'est là un second point d'une importance capitale et qui peut dans une certaine mesure expliquer les différences constatées plus haut. Dans une recherche de cuivre, il faut en effet songer d'une part à l'apport accidentel du métal au cours des manipulations et d'autre part à en éviter la perte. Il ne suffit donc pas d'employer des réactifs purs exempts de cuivre, puisque le bain-marie, pendant l'évaporation des liqueurs, et les brûleurs, pendant l'incinération, peuvent en introduire des traces et donner ainsi un chiffre trop élevé. Il faut enfin se rappeler que le cuivre peut rester dans les filtres, la cellulose ayant la propriété de fixer très énergiquement certaines substances minérales. Voilà donc deux causes d'erreur essentielles, et sur lesquelles les auteurs n'ont pas insisté. Bien que de sens contraire, elles peuvent donner des résultats tout à fait discordants. Pour toutes ces raisons et sur les conseils de M. le Professeur Gabriel Bertrand, j'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre cette étude biologique du cuivre, à l'aide d'une méthode particulièrement sensible, bien étudiée et à l'abri de toute critique.

C H A P I T R E   II .

Réactions analytiques du Cuivre.

Leurs limites de sensibilité.

Méthode de recherche et de dosage employée au cours de ce travail.

CHAPITRE II.

§ I - Réactions analytiques du cuivre.- Leurs limites de sensibilité.

§ II - Méthode de recherche et de dosage employée au cours de ce travail.

---

§ I .

Avant d'entreprendre la recherche du cuivre chez les végétaux, il était nécessaire de passer en revue les différentes réactions caractéristiques du cuivre et d'en évaluer les limites de sensibilité.

Le cuivre est un métal formant deux séries de sels : les sels cuivreux et les sels cuivriques. Les premiers sont instables, passent rapidement sous l'influence de l'air à l'état de sels cuivriques, de sorte que nous n'étudierons que les réactions de ces derniers.

Les sels cuivriques sont blanc-jaunâtre ou noirs à l'état anhydre, et bleus ou verts lorsqu'ils sont à l'état cristallisé ou en solution.

Ils sont décomposés au rouge sauf le sulfate.

La potasse donne dans ces solutions un précipité d'hydrate $\left(Cu \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \right)$ qui à l'ébullition se transforme en oxyde

cuivrique CuO.

L'ammoniaque est un réactif très sensible qui donne un précipité pulvérulent vert-clair de sel borique soluble dans un excès avec formation d'une liqueur bleu d'azur. Les réactions suivantes rendent compte de la formation de ce composé.

$$SO^4Cu + 2.NH^4OH = SO^4(NH^4)^2 + SO^4Cu^2(OH)^2$$

$$SO^4Cu^2(OH)^2 + SO^4(NH^4)^2 + 6\ NH^3 = 2\left(SO^4[(NH^3)^4\ Cu]\right)$$

Cette solution bleue ammoniacale est décolorée par le cyanure de potassium avec formation de cuprocyanure de potassium.

La solution bleue concentrée, traitée par l'alcool absolu précipite ce sel sous forme d'une poudre cristalline bleu-violet qui perd tout son ammoniaque par la chaleur et laisse comme résidu le sel cuivrique.

L'hydrogène sulfuré donne dans les solutions acides (10 %) un précipité de sulfure CuS, soluble dans l'acide azotique, et le cyanure de potassium, insoluble dans l'acide sulfurique étendu et le sulfure d'ammonium.

Le cyanure de potassium donne dans les solutions de sel cuivrique un précipité de cyanure cuivrique jaune qui se transforme immédiatement en cyanure cuivreux et cyanogène. Le cyanure cuivreux par un excès de réactif donne

du cuprocyanure de potassium insoluble :

$$(CN)^2 Cu^2 + CNK = [Cu^2 (CN)^8] K^6$$

Le cyanure de potassium décolore la solution bleue ammoniacale du sel cuproammonieux et on a formation de cuprocyanure de potassium :

$$SO^4 [Cu (NH^3)^4] H^2O + 9 CNK = Cu^2 (CN)^8 \begin{cases} K^5 \\ NH^2 \end{cases}$$

Dans cette solution de cuprocyanure de potassium, l'hydrogène sulfuré ne précipite du sulfure de suivre que s'il y a suffisamment de cyanure de potassium.

<u>Le sulfocyanure de potassium</u> donne du sulfocyanate cuivrique noir qui passe peu à peu à l'état de sulfocyanate cuivreux blanc.

<u>Le ferrocyanure de potassium</u> dans les solutions neutres en acides donne un précipité amorphe rouge-brun en liqueurs concentrées et une coloration rouge marron en liqueurs étendues. Il s'est formé du ferrocyanure cuivrique:

$$Fe (CN)^6 Cu^2$$

Ce sel est insoluble dans les acides étendus, soluble dans l'ammoniaque avec formation d'une liqueur bleue.

Par la potasse à chaud, il donne de l'oxyde cuivrique noir.

En dehors de ces réactions classiques, d'autres ont été indiquées par différents auteurs.

La formaldoxime employée par Boch (1) se prépare en faisant réagir quantités équimoléculaires d'aldéhyde formique en solution très concentrée et de chlorhydrate d'hydroxylamine et abandonnant le mélange dans vide sulfurique. La solution laisse déposer au bout d'un certain temps de fines aiguilles de composition

$$(CH^2 = N - OH)^3 HCl$$

Ce chlorhydrate de trioxy-imidomethylène a la propriété de donner avec les solutions très étendues de sels cuivriques, additionnées de potasse caustique, une coloration violette intense. Pour préparer le réactif, on mélange de l'aldéhyde formique en solution à 20 % avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en quantité déterminée. Si on ajoute alors à 15 cc par exemple de solution cuivrique 1/2 de la solution de formaldoxime et 1/2 de KOH à 15 %, on obtient une coloration violette qui d'après l'auteur serait perceptible au millionième.

M. Sabatier (2) a précisé les conditions favorables à l'emploi de l'acide bromhydrique . Lorsqu'on fait dissoudre dans de l'acide bromhydriqueconcentré un peu de bromure cuivrique, on obtient une coloration rouge due à

---

(1) C.R. 1899 (128).

(2) B. S.C. - Sur une réaction très sensible des composés cuivriques. 1894, 11, p. 683.

un bromhydrate cuivrique pourpre formé dans la liqueur. Donc des traces d'un sel cuivrique quelconque se transformeront au contact de l'acide bromhydrique concentré en bromure et on aura une coloration qui va du rouge pourpre au rose lilas. D'après l'auteur, ce réactif bromhydrique serait le plus sensible pour le cuivre.

Denigès prépare le réactif avec du bromure de potassium solide et de l'acide sulfurique, mais d'après Sabatier cette méthode serait moins sensible.

<u>M. Cazeneuve</u> a préconisé l'emploi d'une solution alcoolique récente à 1 % de diphuylcartazide symétrique

$$Co \begin{cases} NH — NH\text{-}C^6\ H^5 \\ NH — NH\text{-}C^6\ H^5 \end{cases}$$

qui donne des colorations caractéristiques avec des traces de sels de cuivre, mais aussi avec les sels de fer, de mercure. La diphuycartazone cuivrique par exemple a une coloration violette.

$$Co \begin{cases} NH — NH\text{-}C^6\ H^5 \\ N = N — C^6\ H^5 \\ \ \ \diagdown Cu \diagup \end{cases}$$

D'après l'auteur, cette réaction serait sensible au $1/100.000^e$.

<u>M. Delépine</u> (1) a indiqué comme un réactif très sen-

---

(1) Delépine – B. S.P. 1903, p. 378.

sible l'acide thiosulfacartanique

$$S = C \begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$$

dont les sels de cuivre, de fer, de nickel, de cobalt, présentent des colorations intenses. On emploie comme réactif les dialcoylthiosulfocarbamates alcalins

$$S = C \begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown N \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix} \end{matrix}$$

que l'on prépare en faisant réagir le sulfure de carbone sur les amines grasses et l'alcali.

Avec le cuivre, on obtient une coloration jaune qui peut être rassemblée dans un petit volume de solvant organique.

Knecht (1) emploie comme réactif du cuivre une solution très étendue de sulfate de sesquioxyde de titane, On obtient une liqueur bleue par transmission et qui contient en suspension du cuivre métallique lorsqu'on opère en solution très étendue.

Quelles sont parmi toutes ces réactions les plus sensibles et les plus caractéristiques ?

Les auteurs ne sont pas tous d'accord sur les limites

---

(1) Knecht - D. Ch. G. t. 41, p. 498 - 1908.

de sensibilité et j'ai cherché la dose minima de cuivre pouvant être décelée par chaque réactif. Je ne retiendrai que six réactifs les plus sensibles et les plus faciles à préparer. Ce sont : l'ammoniaque, le réactif bromhydrique, le ferrocyanure de potassium, l'hydrogène sulfuré, la formaldoxime et le réactif de Delépine.

La coloration bleue donnée par l'ammoniaque n'est plus perceptible au-delà du 1/100.000^e.

Le réactif bromhydrique possède le même degré de sensibilité.

Avec le ferrocyanure de potassium on obtient encore la coloration rougeâtre avec 1 centimètre cube de solution de cuivre au 1(200.000^e, c'est-à-dire que l'on décèle aussi le 1/200e de milligramme.

L'hydrogène sulfuré décèle le 1/10e de milligramme. On obtient encore un très léger dépôt de sulfure avec dix centimètres cubes d'une solution au 1/100.000^e. Mais avec ce réactif il est nécessaire de laisser les tubes en repos pendant 24 heures, la précipitation du sulfure de cuivre n'ayant pas lieu immédiatement avec ces doses minimes.

La formaldoxime donne une coloration violette perceptible encore sur les solutions au millionième.

Le réactif thiosulfocarbamique de Delépine est extrê-

mement sensible. La coloration très nette aux dilutions du millionième est encore perceptible au dix-millionième. Cette limite peut du reste s'élever encore, le produit coloré ayant la propriété dêtre rassemblé dans un petit volume de solvant organique (l'éther par exemple). En évaporant quelques gouttes de la solution éthérée, on obtient un résidu à peine perceptible qui brûle avec une flamme verte très nette. Le reste de la solution peut encore être évaporé à sec et on transforme alors le cuivre du résidu en oxyde après addition d'acide azotique et calcination. En dissolvant cet oxyde de cuivre avec une ou deux gouttes d'acide azotique, on obtient une solution sur laquelle on peut vérifier la présence du cuivre par le réactif lui-même ou le ferrocyanure de potassium.

§ II .

Méthode de recherche et de dosage employée au cours de ce travail.

Connaissant bien les réactions qualitatives du cuivre j'ai abordé son dosage et cherché si la méthode électrolytique pouvait donner des résultats exacts avec des doses très faibles de cuivre. J'ai préparé du métal pur et fait

de nombreux dosages par électrolyse avec des quantités connues variant de un demi milligramme à un centigramme. Chaque fois, j'ai retrouvé un chiffre presque théorique puisque l'erreur absolue était toujours inférieure à 3 %. J'ai vérifié également la méthode calorimétrique qui donne des résultats satisfaisants.

Ces données étant acquises, le problème consistait à isoler le métal et je me suis arrêté au proéédé suivant dont les opérations peuvent être divisées en quatre séries:

1°) Opérations préliminaires;

2°) Destruction de la matière organique;

3°) Séparation du cuivre du mélange minéral;

4°) Dosage sous forme métallique par électrolyse.

1° - Opérations préliminaires.- a) Préparation des réactifs.- Comme je l'ai fait remarquer plus haut, il est de toute nécessité d'employer des réactifs purs. L'eau distillée des laboratoires contient toujours des traces de cuivre et souvent même des doses relativement fortes. Je me suis toujours servi d'eau redistillée dans un appareil complètement en verre - et vérifié avant l'emploi. J'ai préparé également l'acide chlorhydrique en distillant une solution pure et recevant le gaz dans des flacons de Wolff entièrement en verre et contenant de l'eau redistil-

lée. J'ai opéré de même pour l'ammoniaque. Quant à l'acide azotique, j'ai distillé deux fois de l'acide azotique chimiquement pur. Préparés ainsi tous ces réactifs étaient totalement exempts du métal à chercher.

b) Lavage des substances.- La matière à analyser doit avant tout être débarrassée des impuretés qui peuvent y adhérer mécaniquement (parcelles de terre par exemple). Pour cela, on la lave avec soin à l'eau redistillée et à plusieurs reprises. Quelquefois même il est nécessaire de se servir d'une brosse. On fait ensuite sécher et on pèse.

2° - Destruction de la matière organique.- J'ai laissé de côté la destruction sulfurique et la combustion dans la bombe calorimétrique de Berthelot, méthodes excellentes mais pratiquement inapplicables lorsqu'il s'agit de traiter de grandes quantités de substances. J'ai donc eu recours à l'incinération; c'est une opération qui paraît très simple mais qui demande certaines précautions qu'on n'observe pas toujours bien à tort. Pour éliminer toute cause d'introduction du cuivre par les brûleurs je me suis servi d'un four à moufle chauffé au charbon de bois. La matière sèche est étalée en couche mince dans des capsules plates en porcelaine. On chauffe très peu au début, puis on élève peu à peu la température en se tenant au-dessous du rouge som-

bre. En opérant ainsi, on évite la volatilisation des chlorures, mais par contre on obtient, suivant les végétaux, des cendres grises ou noires qui retiennent encore du charbon. Dans la majorité des essais j'ai déterminé sur une petite quantité incinérée complètement la teneur exacte en cendres du végétal.

3° - Séparation du cuivre.- Du mélange complexe de sels minéraux constituant la cendre, il s'agit de séparer le cuivre s'il existe. La méthode de choix est la séparation sous forme de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré. Les cendres pesées sont introduites dans une capsule de porcelaine soigneusement lavée à l'eau redistillée. Pour éliminer la silice on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on évapore à siccité au bain-marie (1), puis à l'étuve à 120°. On traite à nouveau par l'acide chlorhydrique pur et on évapore à sec dans les mêmes conditions. Le résidu est repris par de l'eau distillée chaude additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on décante sur un filtre sans plis. (Je me suis servi de filtres Schlicher que je lavais au moment de la filtration avec de l'eau redistillée bouillante additionnée d'acide chlorhydrique et à plusieurs reprises. Dans ces conditions, aucun filtre ne m'a donné les

---

(1) Je me suis servi d'un bain-marie en fonte muni de rondelles en porcelaine.

réactions du cuivre). On répète plusieurs fois cette opération et on entraîne enfin le résidu sur le filtre, puis on lave encore à plusieurs reprises à l'eau distillée chaude. Le résidu constitué par les corps insolubles dans l'eau acidulée et le charbon non détruit retient encore du cuivre comme je l'ai constaté. On fait alros sécher à 100°, puis on incinère le filtre et son contenu en chauffant jusqu'au rouge vif, mais toujours dans un moufle à charbon. Après refroidissement, le résidu obtenu est repris par de l'eau distillée chaude additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que précédemment, en ayant soin toutefois de filtrer les liqueurs sur un très petit filtre. On obtient encore un résidu qui est lavé soigneusement à l'eau distillée chaude. Mais le filtre peut encore retenir du cuivre et d'un autre côté, malgré la seconde incinération, il reste encore souventdes traces de charbon. Pour ces deux raisons, on doit faire une troisième incinération et le résidu traité par l'eau chlorhydrique chaude à plusieurs reprises, en séparant à chaque fois la solution par décantation. Toutesles liqueurs obtenues sont réunies dans une fiole Erlennger et si le volume en est trop élevé en raison des nombreux lavages on le ramène par concentration à 150 environ. On

neutralise une partie de l'acidité par l'ammoniaque et dans le liquide chaud on fait passer en excès un courant de gaz sulfurique. Quelquefois, on observe un précipité immédiat, mais le plus souvent la liqueur reste claire. De toutes façons le flacon est bouché et abandonné pendant vingt-quatre heures. On observe alors un léger précipité contenant en même temps que du soufre, le sulfure de cuivre s'il existe. On opère alors la filtration. Celle-ci doit être rapide pour éviter toute transformation du sulfure en sulfate. On emploie pour cela un entonnoir à tige capillaire de Joulie sur lequel on a adapté un petit filtre lavé avant l'opération à plusieurs reprises à l'eau chlorhydrique bouillante, séché, relavé à l'eau chlorhydrique chargée d'hydrogène sulfuré. On lave à plusieurs reprises la fiole avec de l'eau acidulée et saturée d'hydrogène sulfuré qui sert également pour les lavages du filtre. Celui-ci est alors séché à l'étuve, puis incinéré dans une petite capsule de platine, Le résidu constitué par de l'oxyde de cuivre et quelques impuretés est repris plusieurs fois par 5 cm^3 d'acide azotique à 4 %. Les solutions sont chaque fois décantées et mises à évaporer au bain-marie à siccité dans une petite capsule de platine tarée. On aperçoit alors déjà nettement la coloration vert-bleu des traces de nitrate de cuivre. Celui-ci est dissous par

de l'acide azotique à 4 % et la solution obtenue est prête pour le dosage.

4° - Dosage.- Comme je l'ai indiqué plus haut, j'ai adopté la précipitation du métal par électrolyse, méthode excellente donnant des résultats très exacts. Pratiquement l'opération est assez facile à réaliser. J'utilise soit un accumulateur, soit une pile Radigué, avec une densité de courant de 0,5 ampère et une tension aux électrodes de 2 volts 5. L'électrode négative est constituée par la capsule de platine dans laquelle plonge l'électrode positive formée elle-même par une demi-sphère en platine reliée au support par une tige également en platine. Avec cette disposition, le liquide électrolytique occupe le volume compris entre les deux surfaces concentriques et l'épaisseur de la couche liquide traversée par le courant est constante. La forme hémisphérique convexe de l'anode facilite le départ des gaz qui tendent à s'y accumuler et régulariser ainsi l'action du courant. La durée de l'opération varie entre quatre et huit heures; on en reconnaît le terme en ajoutant de l'eau à l'électrolyte de façon que celui-ci vienne mouiller la surface de l'électrode primitivement émergente. Si sur cette nouvelle surface il ne se produit plus de dépôt, on considère l'opération comme terminée.

Le dépôt de cuivre qui doit être rouge rosé et très adhérent est lavé à l'eau distillée sans interrompre le courant. On retire alors la capsule et après un nouveau lavage à l'eau puis à l'alcool et à l'éther, on la porte à l'étuve à 100° pendant quinze minutes et on pèse. J'ai contrôlé cette peśée directe en transformant le cuivre déposé en oxyde. Pour cela on dissout le métal avec quelques gouttes d'acide azotique et après évaporation de l'acide on calcine légèrement. Le poids du bioxyde CuO multiplié par le facteur 0,7985 donne le cuivre correspondant. Les deux résultats ayant été concordants pour mes premiers essais, je me suis tenu dans la suite à la pesée du cuivre métal. Lorsque la balance indique un poids voisin de un milligramme j'opère le dosage calorimétrique. Le dépôt est alors dissous dans quelques centimètres cubes d'acide azotique. La liqueur est additionnée d'ammoniaque et amenée à 25 cm^3. On compare au calorimètre la couleur de ce liquide avec celles de dissolutions ammoniacales renfermant des quantités connues de cuivre. Les résultats ont toujours été très concordants.

Enfin, la matière à analyser pourrait être totalement dépourvue de cuivre ou n'en renferme que des traces non dosables. Dans ce cas, la capsule de platine ne laissera pas voir de dépôt net après l'électrolyse, mais on peut

y faire une recherche qualitative. On ajoute dans la capsule 2 cm^3 d'acide azotique dilué que l'on fait couler sur toute la paroi et que l'on verse ensuite dans un tube à essais de très petites dimensions. On ajoute une ou deux gouttes de solution de ferrocyanure de potassium et si on observe une légère coloration brune, on peut évaluer la teneur en cuivre en comparant avec des solutions témoins.

VALEUR DE LA METHODE.- Cette méthode de recherche et de dosage du cuivre est très longue, délicate, et il est nécessaire d'apporter beaucoup de soin et d'attention aux diverses manipulations. Avant de l'appliquer aux végétaux j'ai tenu à en vérifier l'exactitude par un certain nombre d'essais. Partant d'un sulfate de cuivre chimiquement pur donnant effectivement par électrolyse le chiffre théorique j'ai préparé des mélanges synthétiques de sels contenant des quantités connues du métal à doser. A l'analyse, je retrouvais les quantités de cuivre ajoutées comme l'indiquent les expériences suivantes :

Mélange I	Cu ajouté	0,0435
	Cu trouvé	0,0433
Mélange II	Cu ajouté	0,0305
	Cu trouvé	0,0305

Mélange III	Cu ajouté	0,0218
	Cu trouvé	0,0216
Mélange IV	Cu ajouté	0,0119
	Cu trouvé	0,0118

Ayant fait ensuite dans une même cendre végétale deux dosages consécutifs qui concordaient parfaitement, j'ai préparé de nouveau des mélanges de cette cendre et de cuivre en quantité connue. Pour chacun de ces dosages, le résultat me donnait un chiffre comprenant le cuivre primitivement trouvé dans la cendre et celui ajouté :

5 gr. cendres marronnier: 1er dosage... 0,0011

5 gr. - d° - : 2e dosage.... 0,0010

5 gr. cendres marronnier + 0,0195 Cu :

Cu total existant : 0,0206

Cu trouvé......... 0,0206

5 gr. cendres marronnier + 0,0082 Cu :

Cu total.......... 0,0093

Cu trouvé......... 0,0092

C H A P I T R E   III.

Application aux végétaux.

Tableaux des chiffres trouvés.

CONCLUSIONS.

CHAPITRE III.

Application aux végétaux.
Chiffres trouvés.

Je donne, dans le tableau ci-après, les résultats obtenus avec un certain nombre de substances végétales. Dans une première colonne se trouvent les proportions de matières sèches pour cent grammes. Ensuite, les quantités de cendres calculées pour cent grammes de matière fraîche. J'ai déterminé pour la plupart des essais cette proportion exacte en incinérant complètement une petite quantité des cendres. Ce chiffre est en effet intéressant à connaître pour évaluer la quantité de cuivre par rapport au résidu minéral exact de la plante (5ème colonne). Enfin, j'indique respectivementdans les troisième, quatrième et sixième colonnes, les poids de cendres analysés, de cuivre trouvé et de cuivre rapporté à mille grammes de matière.

TABLEAUX.

Substances	Matière sèche %	Cendres % de matière fraiche	Poids de Cendres analysées	Cuivre trouvé	Cuivre % de cendres	Cuivre ‰ de matière fraiche
Végétaux frais:						
Oseille	8,75	1,17	5.85	0.00 13	0.0224	0, 00 26
Epinards	9.87	2.02	10.10	0. 00 10	0.0099	0. 00 20
Laitue	5.56	1.11	5.55	0.00 18	0.0327	0,00 36
Carottes	12,50	1.21	6.05	0.00 28	0.0896	0.00 56
Navets	10.10	0.98	4.90	0,00 30	0.0612	0,00 60
Radis	7.20	1,45	5.75	0. 00 24	0.0421	0,00 48
Cresson	8.25	1.42	14.20	0. 00 15	0,0107	0,00 15
Chou - fleur	9.00	1.15	11.50	0, 00 20	0,0174	0, 00 20
Chou - pomme	9.56	1.18	11.80	0..00 18	0.0152	0, 00 18
Asperges	7.00	0.72	7.20	0,00 12	0,0166	0,00 12
Salsifis	18,15	0.83	8.30	0,00 58	0,0698	0,00 58
Poireaux (racine)	9.20	1,00	2.00	0,00 12	0.0600	0,00 61
Poireaux (partie verte)	11,06	0.92	9.20	0,00 30	0.0325	0,00 30
Céleris	9.10	1.28	12.80	0,00 20	0,0156	0,00 20
Oignons	12.50	0.75	7.50	0,00 55	0.0733	0,00 55
Betterave	13.00	1.20	12.00	0.00 81	0,0675	0,00 81
Concombre	4.66	0.54	2.70	0,00 23	0,0851	0,00 46
Cornichons	5.28	1.25	6.25	0,00 14	0.0225	0,00 28
Haricots verts	11.15	0.83	8.30	0,00 18	0.0216	0,00 18
Potiron	10.05	0.86	8.60	0,00 11	0,0125	0,00 11
Tomate	6.22	0.59	5.90	0,00 20	0.0338	0, 00 20
Pomme de terre	24,50	1.20	12.00	0. 00 47	0,0375	0, 00 47
Céréales:						
x Froment	93.25	4.00	10.00	0,00 18	0.0180	0, 00 72
x Seigle	90.76	3.89	10.90	0,00 21	0.0193	0, 00 75
x Orge	94.10	4.45	8.90	0.00 13	0,0146	0,00 65
x Avoine	92.80	7.71	13.50	0.00 30	0,0222	0,01 75
x Maïs	89.77	5.73	12.50	0,00 15	0.0123	0,00 68
Riz décortiqué	91.06	1.30	6.50	0.00 32	0,0492	0,00 64

Substances.	Matière sèche %	Cendres % de matière fraîche	Poids de cendres analysées	Cuivre, trouvé	Cuivre % de cendres	Cuivre, ‰ de matière fraîche
Légumineuses sèches:						
×Lentilles (graines)	89.18	2.68	6.50	0.0016	0.0246	0.0066
×Haricots (— d° —)	89.76	3.92	11.01	0.0028	0.0254	0.0100
×Pois (— d° —)	90.92	4.29	9.45	0.0016	0.0169	0.0072
Soja (— d° —)	91.23	5.20	10.40	0.0018	0.0173	0.0090
Fruits secs:						
Noix	93.31	1.78	8.90	0.0056	0.0629	0.0112
Noisettes	93.86	2.67	13.35	0.0060	0.0461	0.0120
Amandes douces	94.56	2.20	22.00	0.0140	0.0636	0.0140
Amandes amères	94.32	2.36	11.70	0.0065	0.0590	0.0130
Fruits frais:						
Olives	33.36	1.56	7.80	0.0041	0.0525	0.0082
Chataignes	62.21	3.12	15.60	0.0016	0.0106	0.0032
Pommes	16.12	0.52	5.20	0.0006	0.0115	0.0012
Poires	17.01	0.56	5.60	0.0011	0.0196	0.0022
Oranges	14.18	0.61	3.05	0.0023	0.0766	0.0046
Bananes	25.15	0.94	4.70	0.0027	0.0574	0.0054
Dattes	78.09	1.77	8.85	0.0029	0.0329	0.0058
Cerises (sans noyau)	10.22	0.62	3.10	0.0008	0.0258	0.0016
Raisins	12.16	0.54	2.70	0.0006	0.0222	0.0012
Graines diverses:						
×Cresson	88.27	8.66	10.00	0.0013	0.0130	0.0113
×Radis	89.35	6.83	10.25	0.0009	0.0087	0.0060
Divers:						
×Bois de Verbena	"	6.10	6.10	0.0009	0.0147	0.0090
×Juniperus (rameaux et feuilles)	"	6.20	7.50	0.0009	0.0120	0.0074
×Absinthe (sommités)	"	5.50	16.00	0.0019	0.0190	0.0160
×[1] Gentiane (racine)	"	4.08	9.60	0.0011	0.0114	0.0046

[1] Pour les substances marquées d'un astérique. la quantité de cendres exactes n'a pas été determinée de sorte que le chiffre de Cuivre rapporté à cent grammes de Cendres n'a qu'une valeur un peu relative.

CONCLUSIONS.

Dans les différentes substances où l'expérience a été tentée, le cuivre a été trouvé à des doses variant de $0^{gr},0011$ à $0^{gr},0175$ pour mille grammes de matière. Les parties vertes sont les plus pauvres, tandis que les racines, les graines de légumineuses, les céréales et les fruits oléagineux en renferment des quantités toujours plus élevées.

L'exactitude de la méthode analytique que nous avons suivie, méthode qui met à l'abri de toute introduction accidentelle comme de toute perte de cuivre, donne un intérêt particulier aux chiffres que nous publions aujourd'hui. Ces résultats démontrent que le cuivre est un élément constant des tissus végétaux. Des recherches ultérieures montreront dans quelle mesure le cuivre peut être considéré comme un élément vraiment physiologique.

(Travail du Laboratoire de Mr le Professeur G. Bertrand à l'Institut Pasteur – et du laboratoire d'étude et d'analyse de l'Ecole supérieure de Pharmacie

